

03500.017566

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:

MOTOKAZU KOBAYASHI, ET AL.

Application No.: 10/665,422

Filed: September 22, 2003

For: METHOD FOR
MANUFACTURING
PIEZOELECTRIC FILM,
PIEZOELECTRIC ELEMENT
AND INK JET RECORDING
HEAD

Examiner: Unassigned

Group Art Unit: 2812

February 11, 2004

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

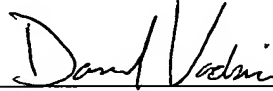
Sir:

In support of Applicants' claim for priority under 35 U.S.C. § 119, enclosed is
a certified copy of the following foreign application:

Japan 2002-275750, filed September 20, 2002.

Applicants' undersigned attorney may be reached in our Washington, D.C.
office by telephone at (202) 530-1010. All correspondence should continue to be directed to our
address given below.

Respectfully submitted,



Attorney for Applicants
Damond E. Vadnais
Registration No. 52,310

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO
30 Rockefeller Plaza
New York, New York 10112-3800
Facsimile: (212) 218-2200
DEV/vc

DC_MAIN 157373v1

03500.017566.

CFO 17566 US / sum

Appln. No. 10/665,422

Filed: September 22, 2003

Applicant: Motokazu Kobayashi, et al

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 2 年 9 月 2 0 日

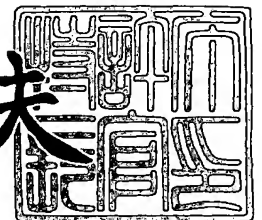
出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 2 7 5 7 5 0
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 2 7 5 7 5 0]

出 願 人
Applicant(s): キヤノン株式会社
富士化学株式会社

2 0 0 3 年 1 0 月 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 8 2 4 9 7

【書類名】 特許願

【整理番号】 4423012

【提出日】 平成14年 9月20日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01B 3/12

【発明の名称】 圧電体素子の製造方法、圧電体素子、インクジェット式記録ヘッド

【請求項の数】 7

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社内

【氏名】 小林 本和

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社内

【氏名】 久保田 純

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社内

【氏名】 襟立 信二

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社内

【氏名】 湯浅 俊哉

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市都島区東野田町 3 丁目 2 番 3 3 号 富士化学株式会社内

【氏名】 内田 文生

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市都島区東野田町 3 丁目 2 番 3 3 号 富士化学株式会社内

【氏名】 清水 千恵美

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市都島区東野田町 3 丁目 2 番 3 3 号 富士化学株式会社内

【氏名】 前田 憲二

【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 391003598

【氏名又は名称】 富士化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100088328

【弁理士】

【氏名又は名称】 金田 暢之

【電話番号】 03-3585-1882

【選任した代理人】

【識別番号】 100106297

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 克博

【選任した代理人】

【識別番号】 100106138

【弁理士】

【氏名又は名称】 石橋 政幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 089681

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 圧電体素子の製造方法、圧電体素子、インクジェット式記録ヘッド

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも、塗工液を基板へ塗布し塗工膜を形成する塗工工程、塗工膜を乾燥する乾燥工程、塗工膜を仮焼し酸化物薄膜を形成する仮焼成工程、酸化物薄膜を焼成し圧電体薄膜を形成する本焼成工程および圧電体薄膜を基板とともに冷却する冷却工程を有する圧電体素子の製造方法において、上記各工程が、水分を含む気体の存在下でなされ、上記塗工工程における塗工温度が50℃以下であって水分を含む気体の25℃における相対湿度が60%RH以下であり、上記乾燥工程における乾燥温度が200℃以下であって該相対湿度が10～70%RHであり、上記仮焼成工程における仮焼成温度が200～450℃であって該相対湿度が70～100%RHであり、上記本焼成工程における本焼成温度が500～800℃であって該相対湿度が70～100%RHであり、上記冷却工程における該相対湿度が70～100%RHであることを特徴とする圧電体素子の製造方法。

【請求項2】 乾燥工程、仮焼成工程、本焼成工程または冷却工程において存在する水分を含む気体が、酸素を10vol%以上含有するものであることを特徴とする請求項1記載の圧電体素子の製造方法。

【請求項3】 塗工液が、Pb、La、ZrまたはTiの少なくとも1種を構成元素として含む圧電体薄膜の構成成分を生成する原料成分を含有するものであることを特徴とする請求項1または2記載の圧電体素子の製造方法。

【請求項4】 塗工液が、100℃以上の沸点を有する溶剤またはこれを含む溶剤中で金属アルコキシドまたは金属塩と水とを反応して得られる圧電体薄膜の構成成分を生成する原料成分を含有し、かつ、その含有量が0.1～35質量%であるものであることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の圧電体素子の製造方法。

【請求項5】 少なくとも、下部電極および上部電極に挟持された圧電体薄膜を備える圧電体素子において、該圧電体薄膜が、一般式 $Pb_{1-x}La_x(Zr_y$

$Ti_{1-y}O_3$ (式中、 $0 \leq x < 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$) で表される構成成分からなる圧電体素子。

【請求項 6】 圧電体素子が、請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の製造方法により製造されたものであることを特徴とする請求項 5 記載の圧電体素子。

【請求項 7】 少なくとも、インク吐出口と、インク吐出口に連通する圧力室と、圧力室の一部を構成する振動板と、圧力室の外部に設けられた振動板に振動を付与するための圧電体素子とを有し、振動板により生じる圧力室内の体積変化によって圧力室内のインクをインク吐出口から吐出するインクジェット式記録ヘッドにおいて、圧電体素子が、請求項 5 または 6 記載の圧電体素子であることを特徴とするインクジェット式記録ヘッド。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、強誘電性を有する金属酸化物を構成成分とする圧電体薄膜を備える圧電体素子およびこれを用いたインクジェット式記録ヘッドに関する。

【0002】

【従来の技術】

圧電体素子は、強誘電性あるいは常誘電性の結晶化した圧電性セラミックスにより構成されている。圧電性セラミックスは、一般に、チタン酸ジルコニウム酸鉛（「PZT」と表すことがある）を主成分とする二成分系、またはこの二成分系の PZT にさらに第三成分を加えた三成分系セラミックスである。二成分系 PZT を用いた強誘電体が、非特許文献 1 に記載されている。

【0003】

これら金属酸化物系の強誘電体薄膜の製法としては、スパッタリング法、MOCVD 法、ゾルゲル法などが挙げられる。

【0004】

ゾルゲル法は、原料となる各成分金属の加水分解性の化合物、その部分加水分解物またはその部分重縮合物を含有する溶液（塗工液と表すことがある）を基板に塗布し、その塗膜を乾燥させた後、空气中で加熱して金属酸化物の膜を形成し

、さらにその金属酸化物の結晶化温度以上の温度で焼成して膜を結晶化させることにより強誘電体薄膜を成膜する方法である。原料の加水分解性の化合物としては、金属アルコキシド、その部分加水分解物または部分重縮合物といった有機化合物が一般に使用されている。ゾルゲル法は、安価に、また、簡便に強誘電体薄膜を成膜するのに適した方法である。

【0005】

ゾルゲル法に類似の方法として、有機金属分解法（MOD法と表すことがある）がある。MOD法は、原料成分である熱分解性の有機金属化合物、たとえば、金属のβ-ジケトン錯体やカルボン酸塩を含有する溶液を基板に塗布して、塗膜を形成し、たとえば、空气中または酸素中で加熱して塗膜中の溶剤を除き、金属化合物を熱分解して金属酸化物の膜を形成し、さらに結晶化温度以上の温度で焼成して膜を結晶化させる方法である。本発明においては、ゾルゲル法、MOD法、およびこれらが混合された方法をあわせて「ゾルゲル法」と称する。

【0006】

またゾルゲル法により成膜された圧電体素子を用いたインクジェット式記録ヘッドが開示されている。たとえば特許文献1、特許文献2、特許文献3などには、ゾルゲル法を利用し、下部電極上に圧電体材料を含むゾルを複数回に分けて塗布し加熱処理を繰り返すことにより、インクジェット式記録ヘッドに用いられる圧電体素子の圧電体薄膜を形成する方法が開示されている。また、特許文献1、特許文献2、特許文献3などに開示されているように、従来、インクジェット式記録ヘッドの高性能化や耐久性の向上を図ることを目的として、アクチュエータとして用いられる圧電体素子の特性や動作信頼性の向上のために多くの提案がなされている。

【0007】

【非特許文献1】

"Applied Physics Letters" 1991.vol58 No11 p.1161-1163

【特許文献1】

特開平9-92897号公報

【特許文献2】

特開平 10-139594 号公報

【特許文献 3】

特開平 10-290035 号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

上述したように、従来、インクジェット式記録ヘッドの高性能化や耐久性の向上を図ることを目的として、アクチュエータとして用いられる圧電体素子の特性や動作信頼性の向上のために多くの提案がなされている。

【0009】

しかし、通常の金属錯体や有機酸金属塩をそのまま溶剤に溶解して用いるだけでは、目的とする圧電体素子の作製は難しいとされている。また、目的とするアクチュエータとして使用するには、膜の表面で圧電体素子としての特性が均一に得られなければならない、さらに耐久性を保持させるためには、膜の緻密性が求められている。

【0010】

圧電体素子を製造する観点から、形成される一層の膜厚は大きい方が効率がよく、そのための工夫が必要であるとされている。

【0011】

本発明は、このような課題を解決するためになされたものであり、良好な電気特性を保持した圧電体素子、圧電体素子の製造方法および本発明の圧電体素子を用いたインクジェット式記録ヘッドを提供することを目的としている。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、前述の目的は（１）少なくとも、塗工液を基板へ塗布し塗工膜を形成する塗工工程、塗工膜を乾燥する乾燥工程、塗工膜を仮焼し酸化物薄膜を形成する仮焼成工程、酸化物薄膜を焼成し圧電体薄膜を形成する本焼成工程および圧電体薄膜を基板とともに冷却する冷却工程を有する圧電体素子の製造方法において、上記各工程が、水分を含む気体の存在下でなされ、上記塗工工程における塗工温度が 50℃以下であって水分を含む気体の 25℃における相対湿度が

60%RH以下であり、上記乾燥工程における乾燥温度が200℃以下であって該相対湿度が10～70%RHであり、上記仮焼成工程における仮焼成温度が200～450℃であって該相対湿度が70～100%RHであり、上記本焼成工程における本焼成温度が500～800℃であって該相対湿度が70～100%RHであり、上記冷却工程における該相対湿度が70～100%RHであることを特徴とする圧電体素子の製造方法によって達成される。

【0013】

また本発明によれば、前述の目的は、(2)乾燥工程、仮焼成工程、本焼成工程または冷却工程において存在する水分を含む気体が、酸素を10vol%以上含有するものであることを特徴とする上記(1)記載の圧電体素子の製造方法によって達成される。

【0014】

また本発明によれば、前述の目的は、(3)塗工液が、Pb、La、ZrまたはTiの少なくとも1種を構成元素として含む圧電体薄膜の構成成分を生成する原料成分を含有するものであることを特徴とする上記(1)または(2)記載の圧電体素子の製造方法によって達成される。

【0015】

また本発明によれば、前述の目的は、(4)塗工液が、100℃以上の沸点を有する溶剤またはこれを含有する溶剤中で金属アルコキシドまたは金属塩と水とを反応して得られる圧電体薄膜の構成成分を生成する原料成分を含有し、かつ、その含有量が0.1～35質量%であるものであることを特徴とする上記(1)ないし(3)のいずれかに記載の圧電体素子の製造方法によって達成される。

【0016】

また本発明によれば、前述の目的は、(5)少なくとも、下部電極および上部電極に挟持された圧電体薄膜を備える圧電体素子において、該圧電体薄膜が、一般式 $Pb_{1-x}La_x(Zr_yTi_{1-y})O_3$ (式中、 $0 \leq x < 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$) で表される構成成分からなる圧電体素子によって達成される。

【0017】

また本発明によれば、前述の目的は、(6)圧電体素子が、上記(1)ないし

(4) のいずれかに記載の製造方法により製造されたものであることを特徴とする上記 (5) 記載の圧電体素子によって達成される。

【0018】

また本発明によれば、前述の目的は、(7) 少なくとも、インク吐出口と、インク吐出口に連通する圧力室と、圧力室の一部を構成する振動板と、圧力室の外部に設けられた振動板に振動を付与するための圧電体素子とを有し、振動板により生じる圧力室内の体積変化によって圧力室内のインクをインク吐出口から吐出するインクジェット式記録ヘッドにおいて、圧電体素子が、上記 (5) または (6) 記載の圧電体素子であることを特徴とするインクジェット式記録ヘッドによって達成される。

【0019】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について説明する。

【0020】

図1は、本発明の圧電体素子の概略を示す模式的断面図である。同図において、1は基板、2は下部電極、3は圧電体薄膜、4は上部電極である。

【0021】

基板1としては、シリコン (Si) やタングステン (W) などからなる半導体基板が好ましく用いられるが、ジルコニア、アルミナまたはシリカなどのセラミックスを用いても構わない。

【0022】

本発明の圧電体素子の下部電極2、上部電極4は、通常、5～500nm程度の厚みを有する導電性の層である。具体的には、下部電極2および上部電極4は、Ti、Pt、Ta、Ir、Sr、In、Sn、Au、Al、Fe、Cr、Niなどの金属またはこれらの酸化物の1種または2種以上を積層して形成することができる。

【0023】

下部電極2および上部電極4は、上記金属層をスパッタまたは蒸着等により、また、上記酸化物層は基板上にゾルゲル法等により塗工、焼成して形成してもよいし、スパッタ、蒸着などにより形成してもよい。また下部電極2、上部電極4

とも所望の形状にパタンニングして用いても良い。

【0024】

圧電体薄膜 3 は、Pb 以外に、La、Zr、Ti の元素の少なくとも 1 種類を構成元素として含むものであり、例えば、ゾルゲル法により製造することができる。

【0025】

本発明の圧電体素子をゾルゲル法によって製造する場合を例として以下に本発明の圧電体素子の製造方法について説明する。

【0026】

上記ゾルゲル法においては、通常、圧電体薄膜 3 を構成する金属酸化物を生成する原料成分を含有する塗工液を調製し、これを基板へ塗布して、塗工膜を形成し、塗工膜を乾燥し、これをさらに焼成することにより圧電体素子を製造する。

【0027】

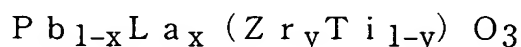
圧電体薄膜の構成成分を生成する原料成分を含有する塗工液は、通常、Pb、La、Zr、Ti、などのアルコキシドまたはこれらの金属塩を溶剤に溶解した後、水を加え、加水分解反応を行い反応生成物（圧電体薄膜の構成成分を生成する原料成分）を調製し、所望の場合にはこの反応生成物に、他の添加剤等を加え調製することができる。

【0028】

圧電体薄膜 3 には、Pb、La、Zr、Ti 以外の微量の元素をドーピングしても良い。ドーピングすることのできる微量元素の具体的な例としては、たとえば、Ca、Sr、Ba、Sn、Th、Y、Sm、Ce、Bi、Sb、Nb、Ta、W、Mo、Cr、Co、Ni、Fe、Cu、Si、Ge、Sc、Mg、Mnなどを挙げることができる。

【0029】

その含有量は、例えば、圧電体薄膜の構成成分が、一般式、



(式中、 $0 \leq x < 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$)

で表されるものである場合には、通常は、原子分率で 0.05 以下である。上記加水分解反応において用いることのできる溶剤としては、メタノール、エタノール、

n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、s-ブタノール、t-ブタノール等のアルコール系溶剤、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等のエーテル系溶剤、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール等のセロソルブ系、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート等の多価アルコール、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン系などのアミド系溶剤、アセトニトリル等のニトリル系溶剤が挙げられる。加水分解時に用いるこれらの溶剤量は、金属アルコキシドまたは金属塩に対して通常5倍モルから200倍モルであり、好ましくは10倍モルから100倍モルである。溶剤の量が多すぎるとゲル化がおこりにくくなり、少なすぎると加水分解時の発熱が激しくなる。

【0030】

またPbのアルコキシド化合物としては鉛2-エトキシエトキシド、鉛メトキシド、鉛エトキシド、鉛n-プロポキシド、鉛i-プロポキシド、鉛n-ブトキシド、鉛i-ブトキシド、鉛t-ブトキシド、などの各種アルコキシドおよびそのアルキル置換体などが挙げられる。

【0031】

またPb塩としては、具体的には塩化物、硝酸塩、リン酸塩、硫酸塩などの無機塩化合物、また有機塩化合物としては、具体的にはギ酸塩、酢酸塩、プロピオン酸塩、シュウ酸塩、クエン酸塩、リンゴ酸塩などの各種カルボン酸塩、ヒドロキシカルボン酸塩、またアセチルアセトナート錯体などを用いることができる。これらの塩を溶剤と混合して水と反応させ、予めアルコキシドをin situ合成してから用いても良い。

【0032】

La、Zr、Tiについても、同様のアルコキシド化合物または金属塩を用いることができる。

【0033】

Pb、La、Zr、Ti以外の微量の元素をドーピングする場合、たとえば、これらの

金属を含む化合物を溶剤に溶かしてあるいは直接添加すればよい。

【0034】

これらのアルコキシド化合物または金属塩の仕込み比は、例えば、Pb、La、Zr、Tiのアルコキシド化合物または金属塩を用いる場合、圧電体薄膜を構成する金属酸化物の一般式 $Pb_{1-x}La_x(Zr_yTi_{1-y})O_3$ (式中、 $0 \leq x < 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$) から理論的に求められる仕込み比としてもよいが、焼成過程においてPbの消失がおこるため、あらかじめ消失量に見合うPbの量を増量しておくことが好ましい。具体的には、 $Pb_{1-x}La_x(Zr_yTi_{1-y})O_3$ (式中、 $0 \leq x < 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$) においてPbの仕込み量を上記一般式から求められる仕込み量の5%～30%の範囲で増量するのが好ましい。

【0035】

金属アルコキシドまたは金属塩の加水分解反応においては、水は、一般的には金属アルコキシドまたは金属塩の0.05倍モル～8倍モル用いられ、より好ましくは0.5倍モル～4倍モル用いられる。

【0036】

加水分解反応を行う際には、酸触媒または塩基触媒を用いることができる。例えば、金属塩、ハロゲン化物、硫酸、硝酸、塩酸などの鉱酸や酢酸、オクチル酸などの有機酸を用いることができる。これらのなかでは、オクチル酸、酢酸などの有機酸が好ましく用いられる。

【0037】

加水分解反応条件は、とくに限定されないが、一般的には、反応温度は室温～100℃、反応時間1～30時間で加水分解反応を行うことができる。上記金属組成の溶液を加水分解後、沸点100℃以下の溶剤を完全に除去し、沸点100℃以上の溶剤を投入し、加水分解反応生成物（圧電体薄膜の構成成分を生成する原料成分）の濃度が、溶剤と加水分解反応生成物の合計量をベースとして0.1～35質量%となるように調整して塗工液を調製するのが好ましい。

【0038】

用いられる溶剤としては、1-メトキシ-2-プロパノール、2-エトキシエタノール、3-メトキシ-3-メチルブタノールなどのセロソルブ系、ジエチレ

ングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、などの多価アルコール、テルピオネール、パイン油、ラベンダー油などの香料油があげられる。好ましくは、セロソルブ系溶剤である。またエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース誘導体、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルピロリドン誘導体などの高分子樹脂、ロジン、ロジン誘導体等を塗工性の向上の目的で用いても良い。

【0039】

上記塗工液は、基板上に形成された下部電極の上に塗布される。塗布方法は、スピンコート、ディップコート、バーコート、スプレーコートなど公知の塗布方法を用いることができる。この塗工工程において存在する水分を含む気体の25℃における相対湿度は60%RH以下が好ましい。60%RH以下とすると基板上の塗工液の加水分解が適切な速さで進行し析出物が生成する虞がなく好ましい。

【0040】

塗工膜の乾燥時の1層あたりの膜厚は特に問わないが、0.01 μ m～5 μ mが好ましい。また総膜厚としては1 μ m～30 μ mが好ましい。

【0041】

塗工膜は、200℃以下の乾燥温度で乾燥を行う。なお、この乾燥工程は、25℃における相対湿度が10～70%RHの気体の存在下で行う。70%RH以下とすると基板上の塗工液の加水分解が適切な速さで進行しクラックが発生する虞がなく好ましい。また10%RH以上とすると加水分解速度が速くなり、後述する焼成時の温度の上昇が適切なものとなり好ましい。

【0042】

乾燥工程においては、乾燥機、ドライヤー、ホットプレート、管状路、電気炉などを用いることができる。また乾燥工程で使用する25℃における相対湿度が10～70%RHの水分を含む気体は、所望の気体を水中にバブリングさせることにより得ることができる。また加湿器などを用いて25℃における相対湿度が所定のものとなるよう調整した気体を導入しても良い。

【0043】

続いて200℃～450℃の温度で仮焼成を行い基板上に酸化物薄膜を形成する。この仮焼成工程は、25℃における相対湿度が70～100%RHの水分を含む気体の存在下で行う。25℃における相対湿度を70%RH以上とすると加水分解反応が速やかに進行し好ましい。この仮焼成工程には、乾燥機、ドライヤー、ホットプレート、管状路、電気炉などを用いることができる。また25℃における相対湿度が70～100%RHの水分を含む気体は、所望の気体を水中にバブリングさせることにより得られる。また加湿器などを用いて湿度を調整した気体を用いても良い。

【0044】

更に500℃～800℃の範囲で本焼成を行い、基板上に結晶性の金属酸化物を構成成分とする圧電体薄膜を形成する。この本焼成工程においては、25℃における相対湿度が70～100%RHの気体の存在下で行う。気体の25℃における相対湿度を70%RH以上とすると加水分解反応が滞りなく進行し好ましい。この本焼成工程においては、管状路、電気炉などを用いることができる。また25℃における相対湿度が70～100%RHの水分を含む気体は、所望の気体を水中にバブリングさせることにより得られる。また加湿器などを用いて湿度を調整しても良い。

【0045】

前記水分を含有した気体は塗工膜表面を一定の速度で流れていることが好ましい。一定の流速とすると、気体が滞留することがなく塗工液の加水分解反応が滞りなく進み好ましい。好ましい流速は0.5cm/s～50cm/sである。但し基板の面積が微少であり水分を含有した気体が大過剰に存在する場合は気体が滞留していても悪影響を及ぼすことはない。

【0046】

上記塗工液により形成される1層あたりの焼成後の膜厚は特に問わないが、一般には、0.01μm～1μm、好ましくは作業性を考慮して0.02μm～0.9μmの範囲で選択するのがよい。この操作を繰り返すことにより任意の膜厚の圧電体薄膜を得ることができる。

【0047】

乾燥工程は各層ごとに行なうのが好ましいが、仮焼成、本焼成は各層ごとに行っても良いし数層おきにまとめて行っても良い。また本焼成は一番最後に行うだけでも良い。

【0048】

乾燥工程から本焼成工程までの工程において存在する水分を含む気体は、酸素を含有するものが好ましく、酸素含有量としては20vol%以上であるのが好ましい。酸素含有量を20vol%以上とすると焼結が進みペロブスカイト構造を形成し所望の性能を容易に発現させることができ好ましい。

【0049】

また、焼成工程においては、段階的に焼成温度を昇温してもよい。このような焼成により、有機成分がほぼ消失して、緻密な構造の圧電体薄膜を得ることができる。

【0050】

図2は、本発明の圧電体素子を用いたインクジェット式プリンターヘッド用のアクチュエータの概略を示す模式的断面図であり、圧電体素子がアクチュエータに用いられたインクジェット式プリンターヘッドの一部を拡大して模式的に示した。

【0051】

プリンターヘッドの基本構成は、従来と同様であり、ヘッド基台5と振動板7および圧電体素子とから構成されている。ヘッド基台5には、インクを噴射する多数のインクノズル（図示せず）、それぞれのインクノズルに個別に連通する多数のインク経路（図示せず）およびそれぞれのインク経路に個別に連通する多数のインク室6が形成されており、ヘッド基台5の上面全体を覆うように振動板7が取り付けられ、この振動板7によってヘッド基台5の全てのインク室6の上面開口が閉塞されている。振動板7上には、それぞれのインク室6と個別に対応した位置に、振動板7に振動駆動力を与えるための圧電体素子8が被着形成されている。そして、多数の圧電体素子8の電源9を制御して、所望の選択された圧電体素子8に電圧を印加することにより、圧電体素子8を変位させて、その部分の振動板7を振動させる。これにより、振動板7の振動に対応した部分のインク室

6の容積が変化し、インク経路を通してインクノズルからインクが押し出されて印刷が行われることになる。

【0052】

【実施例】

以下、実施例により本発明を更に詳しく説明する。

【0053】

(塗工液製造例1～6)

本塗工液製造例においては、圧電体薄膜用の塗工液として一般式 $Pb_{1-y}La_yZr_{0.52}Ti_{0.48}$ (式中、 $0 \leq y < 1$) で表される組成の塗工液を以下の通り作製した。

【0054】

ジルコニアテトラ n-ブトキシド0.52mol、チタン n-ブトキシド0.48mol、1-メトキシ-2-プロパノール10.0molを室温で混合し、その後、酢酸鉛水和物(Pb)および酢酸ランタン水和物(La)を混合したものを加えて、更に70℃に加熱し、原料金属化合物を互いに複合化させた。次に、水、酢酸、エタノール(溶剤2)を添加し、70℃で攪拌しながら加水分解反応を行った。その際、オクチル酸1.0molを加えた。また塗布性向上剤としてポリビニルピロリドン K-30(和光純薬工業(株)製;商品名)を加えたものも用意した(塗工液製造例4、6)。

【0055】

その後、沸点100℃以下の溶剤をロータリーエバポレーターで完全に取り除き、1-メトキシ-2-プロパノール(溶剤3)を添加して上記組成式に換算した金属酸化物濃度が20質量%になるように調整し塗工液を調製した。

【0056】

上記各塗工液製造例で用いた原料、溶剤等およびこれらの使用量を表1に示した。

【0057】

【表 1】

製造例	Pb (mol)	La (mol)	水 (mol)	酢酸 (mol)	溶剤 2 (mol)	PVP (mol)	溶剤 3 (mol)
1	1.0	0	3.0	1.0	5.0	0	15.0
2	1.05	0	6.0	1.5	12.0	0	20.0
3	1.20	0	0.5	4.0	5.0	0	15.0
4	1.10	0	4.0	15.0	30.0	0.03	14.0
5	1.05	0.01	3.0	0.5	10.0	0	15.0
6	1.15	0.01	1.0	8.8	30.0	0.1	11.0

【0058】

(塗工液製造例 7)

本塗工液製造例は、酢酸鉛水和物(Pb)および酢酸ランタン水和物(La)を混合し予め脱水しておいたものを、ジルコニアやチタンの反応を行う時から加えて加熱し、同時に反応させて原料金属化合物を互いに複合化させた以外は、塗工液製造例 5 と同様にして、圧電体薄膜用の塗工液を調製した。

【0059】

(塗工液製造例 8)

本塗工液製造例は、酢酸鉛水和物(Pb)および酢酸ランタン水和物(La)を脱水せず、水和物の状態で加え加熱するという点を変更した以外は、製造例 5 と同様にして、圧電体薄膜用の塗工液を調製した。

【0060】

(実施例 1～4)

図 3 および図 4 に示すような、裏面の一部がくり抜かれたジルコニアの基板 (3cm角) の表面に上記塗工液製造例 1～4 で得られた塗工液を、25℃における相対湿度が 35%RH の空気の下でスピンコート法によって塗布し、これを、25℃における相対湿度が 35%RH の空気を 100℃の温度まで加熱し、5 分間乾燥した (乾燥工程)。その後、直径 5cm、長さ 100cm (内ヒーター部 30cm) の管状路に、25℃における相対湿度 80%RH である酸素 30vol%および窒素 70vol%を含有する気体を流速 1L/(cm²・min) で流しながら 400℃で 5 分 (仮焼成工程)、同じ雰囲気下で 650℃で 5 分間熱処理し

た（本焼成工程）。上記の塗布と加熱工程を3回繰り返した後、最後に、上記管状路で25℃における相対湿度75%RH、酸素30vol%および窒素70vol%を含有する気体の存在下で、700℃にて40分間焼成し（本焼成工程）た。その後同湿度環境下で室温まで冷却し（冷却工程）た。さらに白金の上部電極をスパッタリングで付け本発明の圧電体素子を得た。本実施例で得られた圧電体素子の概略を示す断面図を図5に示す。

【0061】

圧電体薄膜の中間部の組成を、塗工液製造例1の塗工液を用いて作製した圧電体薄膜について蛍光X線で分析したところPb:1.0、Zr:0.52、Ti:0.48であった。また、上記塗工液製造例2～4の塗工液を用いて作製した圧電体薄膜においても同様であった。

【0062】

実施例1～4の圧電体薄膜の膜厚は次の通りであった。

【0063】

【表2】

実施例	塗工液製造例	膜厚 (μm)
1	1	1.18
2	2	1.58
3	3	1.35
4	4	2.68

【0064】

（実施例5～8）

実施例1～4と同様の基板に、25℃における相対湿度50%RHの空気中において、上記塗工液製造例5～8で得られた塗工液を、スピコートによって塗布し、25℃における相対湿度50%RHの空気を100℃に加熱しこの空気中において5分間乾燥した（乾燥工程）。その後、直径5cm、長さ100cm（内ヒーター部30cm）の管状路中で25℃における相対湿度90%RHの酸素30vol%および窒素70vol%を含有する気体の存在下で300℃、20分間加熱（仮焼成工程）した。この塗布工程と加熱工程とを3回繰り返した後、最後に

薄膜を結晶化させるために上記管状路中で 2 5℃における相対湿度 7 0 % R H の酸素 4 0 vol % および窒素 6 0 vol % を含有する気体の存在下、6 0 0℃、4 0 分間焼成（本焼成工程）し、その後同湿度環境下で室温まで冷却した。さらに白金の上部電極をスパッタリングで付けて本発明の圧電体素子を得た。

【0 0 6 5】

実施例 5 ～ 8 の圧電体薄膜の中間部の組成を分析したところ、P b : 0 . 9 9、L a : 0 . 0 1、Z r : 0 . 5 2、T i : 0 . 4 8 であった。

【0 0 6 6】

3 回塗布焼成後の圧電体薄膜の膜厚は次の通りであった。

【0 0 6 7】

【表 3】

実施例	塗工液製造例	膜厚 (μ m)
5	5	1 . 4 2
6	6	2 . 4 3
7	7	1 . 4 9
8	8	1 . 3 8

【0 0 6 8】

（実施例 9）

乾燥工程において 2 5℃における相対湿度 6 0 % R H の空気を用い、1 5 0℃、5 分間乾燥したこと、その後、2 5℃における相対湿度 8 0 % R H の空気を用い、4 0 0℃から 6 0 0℃まで昇温速度 2℃/m i n 昇温して焼成し、6 0 0℃に至ったとき 1 0 分間この温度下で熱処理して本焼成した以外は、実施例 5 と同様にして、圧電体素子を得た。

【0 0 6 9】

得られた圧電体薄膜の中間部の組成を分析したところ P b : 1 . 0 2、L a : 0 . 0 1、Z r : 0 . 5 2、T i : 0 . 4 8 であった。10 回塗布焼成後の膜厚は 4 . 1 5 μ m であった。

【0 0 7 0】

（実施例 1 0）

基板をジルコニア製から Si ウエハーに変更した以外は実施例 1 と同様にして圧電体素子を製造した。

【0071】

3 回塗布焼成後の圧電体薄膜の膜厚は $1.27\ \mu\text{m}$ であった。

【0072】

(比較例 1、2)

塗工工程、乾燥工程、仮焼成工程、本焼成工程において 25°C における相対湿度が $35\%\ \text{RH}$ である空気を使用した以外は実施例 1、実施例 2 と同様にして、圧電体素子を得た。

【0073】

(比較例 3、4)

塗工工程、乾燥工程、仮焼成工程、本焼成工程において 25°C における相対湿度が $50\%\ \text{RH}$ の空気を使用した以外は実施例 5 または実施例 6 と同様にして、圧電体素子を得た。

【0074】

(比較例 5)

仮焼成工程から冷却工程までの工程において、 25°C における相対湿度が $80\%\ \text{RH}$ である、酸素濃度 $10\ \text{vol}\%$ および窒素 $90\ \text{vol}\%$ の気体を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、圧電体素子を得た。

【0075】

(評価)

実施例 1～10、比較例 1～5 の圧電体素子およびインクジェット式記録ヘッドを以下のように評価した。

【0076】

(1) 変位量

上部電極と下部電極間に $10\ \text{kHz}$ 、 $10\ \text{V}$ の交流を印加して圧電体素子の変位量をレーザードップラー法により測定し、圧電体素子の変位量を評価した。結果を表 4 に示す。表 4 に示した結果からわかるように、比較例の圧電体素子にくらべ実施例の圧電体素子の変位量が多い。また、720 時間動作後の変位量も

安定しており耐久性も良好である。

【0077】

【表4】

	初期変位量 (μm)	720 時間動作後変位量 (μm)
実施例 1	0.5	0.5
実施例 2	0.4	0.3
実施例 3	0.5	0.5
実施例 4	0.6	0.6
実施例 5	0.7	0.7
実施例 6	0.7	0.7
実施例 7	0.4	0.3
実施例 8	0.4	0.4
実施例 9	0.9	0.9
実施例 10	0.5	0.5
比較例 1	塗工面にひび発生し評価不可	
比較例 2	"	
比較例 3	"	
比較例 4	"	
比較例 5	0.1	変位見られず

【0078】

(2) インクジェット式記録ヘッドの作製とその評価

(インクジェット式記録ヘッドの作製)

実施例 1～6 および比較例 5 で作製した圧電体素子に、図 6 および 7 で示すように、ノズルを取り付けさらにインクを導入するための導入管を設けてインクジェット式記録ヘッドを作製した。

(インクジェット式記録ヘッドの評価)

上記の方法で作製したインクジェット式記録ヘッドに導入管よりインクジェット用インクを導入しインク室を満たした。次に上部電極と下部電極間に 1～20 kHz、10 V の交流電圧を印加し、インクの吐出の様子を顕微鏡で観察した。

【0079】

実施例 1～6 のインクジェット式記録ヘッドは各周波数に追従しインク滴を吐出できた。一方、比較例 5 のインクジェット式記録ヘッドは 15 kHz～20 kHz の間でインク滴を均一性よく吐出することができなかった。

【0080】**(3) その他の評価**

実施例 1 および比較例 1 で作製した圧電体素子について印加電界に対する分極量を測定した。Radiants 社製 HVS-6000 (商品名) を用い、圧電体素子に 20 V の電圧を印加しヒステリシス曲線を測定した。得られた測定結果を図 8 に示す。

【0081】

この図より実施例 1 の圧電体素子は比較例 1 の圧電体素子に比べて残留分極が大きいことがわかる。このような顕著なヒステリシス特性を有するものは記憶素子として用いることができる。例えば、複数個の素子を並べて個別に電圧を印加することによりメモリとして用いることもできる。即ち、記録したい情報にあわせて駆動信号を供給して書き込みを行い、分極方向を検出して読み取りを行うことにより、書き換え可能なメモリとして使用することができる。

【0082】

このようなメモリとして用いる場合、圧電体薄膜の膜厚は $0.1\ \mu\text{m} \sim 2\ \mu\text{m}$ が好ましい。

【0083】

上記のように本発明で製造した圧電体素子は、インクジェット式記録ヘッドの圧電体素子としてだけでなく、メモリ、コンデンサ、センサ、光変調器などの装置に用いることができる。

【0084】**【発明の効果】**

上記のように本発明の製造方法によって製造した圧電体素子は、インクジェット式記録ヘッドの圧電体素子として用いたとき優れた性能を発揮し耐久性にも優れる。また本発明のインクジェット式記録ヘッドは $15\ \text{kHz} \sim 20\ \text{kHz}$ といった高周波数領域においても高い追随性を示しインク吐出性が良好である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の圧電体素子の概略を示す模式的断面図である。

【図 2】 本発明の圧電体素子を用いたインクジェット式プリンターヘッド用

のアクチュエータの概略を示す模式的断面図である。

【図 3】 実施例 1 ～ 6 、 比較例 1 ～ 2 で用いた基板の概略を示す斜視図である。

【図 4】 実施例 1 ～ 6 、 比較例 1 ～ 2 で用いた基板の概略を示す断面図である。

【図 5】 実施例 1 ～ 6 、 比較例 1 ～ 2 で作製した圧電体素子の概略を示す断面図である。

【図 6】 本発明のインクジェット式記録ヘッドの概略を示す模式的断面図である。

【図 7】 本発明のインクジェット式記録ヘッドのヘッド部の概略を示す斜視図である。

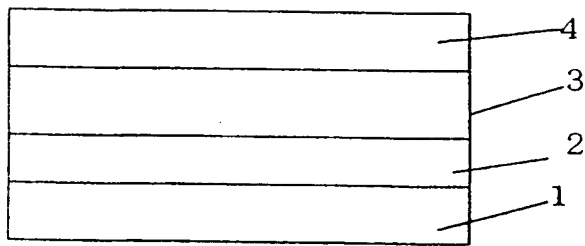
【図 8】 実施例 1 、 比較例 1 の圧電体素子のヒステリシス曲線である。

【符号の説明】

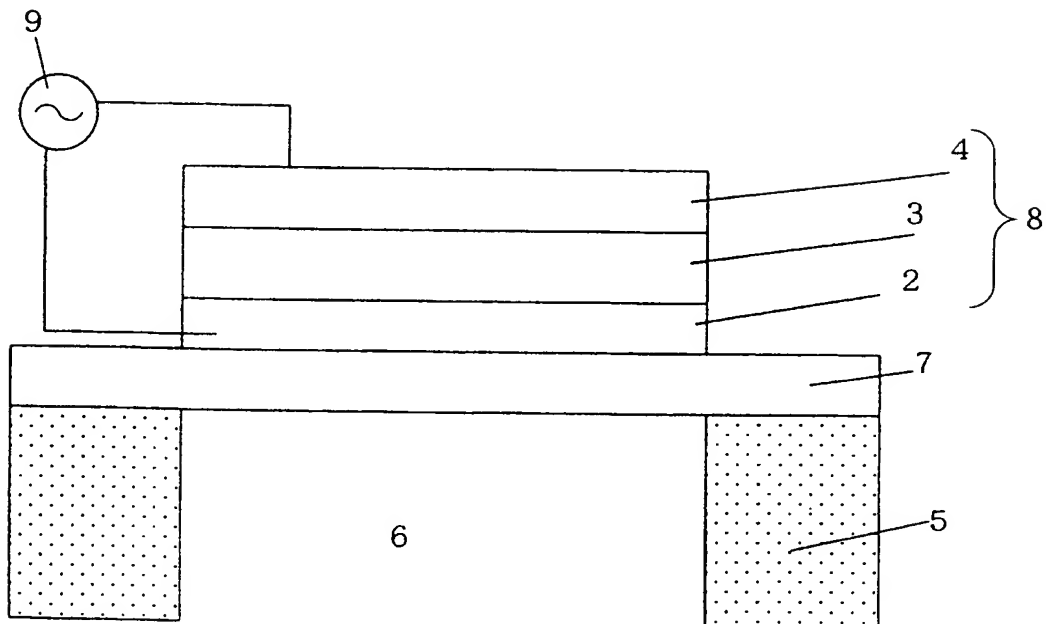
- 1 基板
- 2 下部電極
- 3 圧電体薄膜
- 4 上部電極
- 5 ヘッド基台
- 6 インク室
- 7 振動板
- 8 圧電体素子
- 9 電源

【書類名】 図面

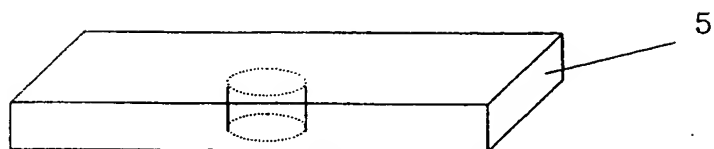
【図 1】



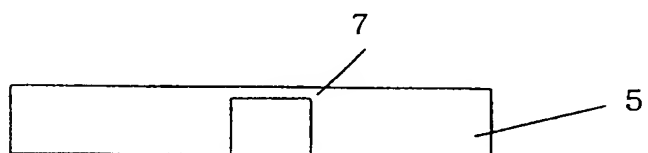
【図 2】



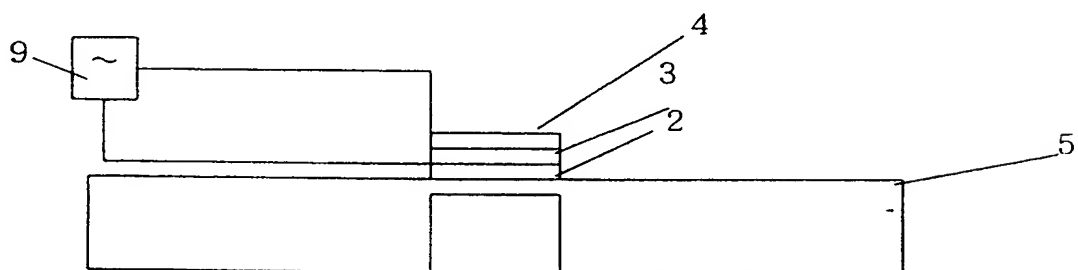
【図 3】



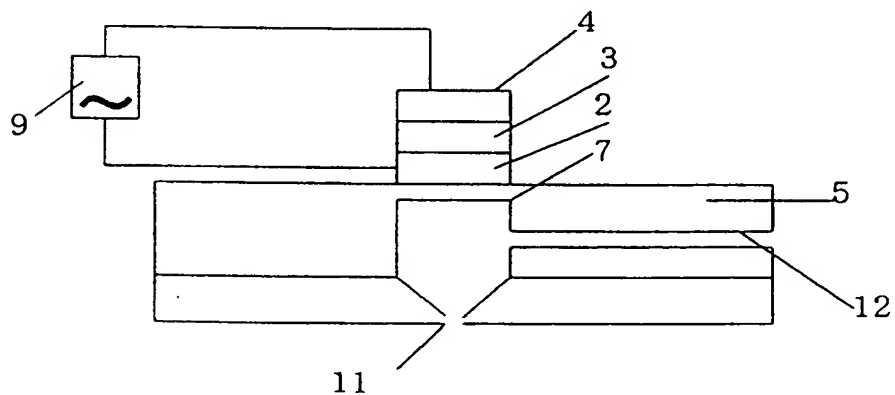
【図 4】



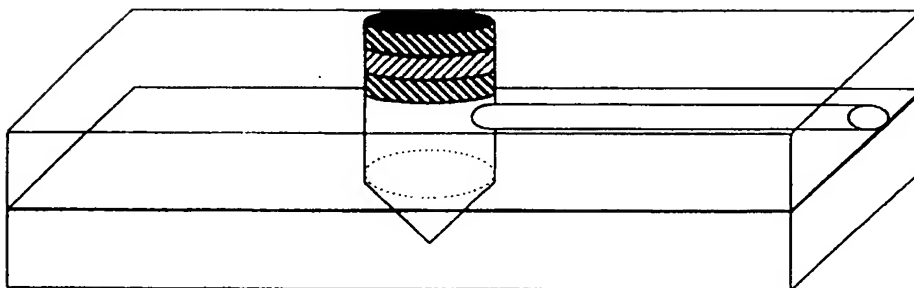
【図 5】



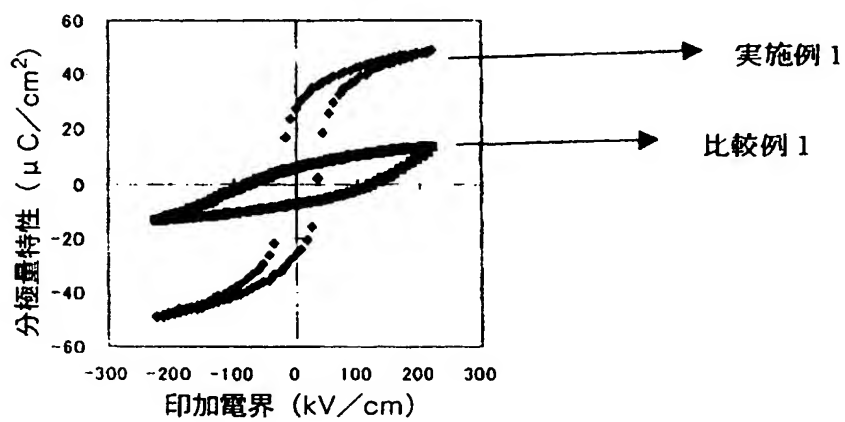
【図 6】



【図 7】



【図 8】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 良好な電気特性を保持した圧電体素子、圧電体素子の製造方法、および本発明の圧電体素子を用いたインクジェット式記録ヘッドを提供する。

【解決手段】 少なくとも、基板に塗工膜を形成する塗工工程、塗工膜の乾燥工程、塗工膜の仮焼成工程、本焼成工程および圧電体薄膜を基板とともに冷却する冷却工程を有する圧電体素子の製造方法において、上記各工程が、水分を含む気体の存在下でなされ、塗工工程の塗工温度が50℃以下、水分を含む気体の25℃における相対湿度が60%RH以下、乾燥工程における乾燥温度が200℃以下、該相対湿度が10～70%RH、仮焼成工程における仮焼成温度が200～450℃、該相対湿度が70～100%RH、本焼成工程における本焼成温度が500～800℃、該相対湿度が70～100%RHであり、冷却工程の該相対湿度が70～100%RHであることを特徴とする圧電体素子の製造方法。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 2 7 5 7 5 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 1 0 0 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

氏 名

キヤノン株式会社

特願 2002-275750

出願人履歴情報

識別番号

[391003598]

1. 変更年月日

1990年12月18日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市都島区東野田町3丁目2番33号

氏 名

富士化学株式会社